

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-061918
(43)Date of publication of application : 26.02.2004

(51)Int.Cl. G03G 9/08

(21)Application number : 2002-221043 (71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD
(22)Date of filing : 30.07.2002 (72)Inventor : NAKATANI HIROSHI

(54) TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner of superior printing characteristics which is superior in toner characteristics, especially in fluidity, without fogging or non-transfer in midsection.

SOLUTION: The toner comprises colored particles and external additives which contain calcium phosphate, whose volume mean diameter is 0.2–5 µm.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-61918

(P2004-61918A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004. 2. 26)

(51) Int.Cl.⁷

G03G 9/08

F I

G03G 9/08 374
G03G 9/08 375

テーマコード(参考)

2H005

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号

特願2002-221043 (P2002-221043)

(22) 出願日

平成14年7月30日 (2002. 7. 30)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(74) 代理人 100104684

弁理士 関根 武

(74) 代理人 100107939

弁理士 大島 由美子

(74) 代理人 100100413

弁理士 渡部 温

(72) 発明者 中谷 浩

東京都千代田区丸ノ内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内

F ターム(参考) 2H005 AA08 CB12 CB13 EA05 EA10

(54) 【発明の名称】トナー

(57) 【要約】

【課題】トナー特性、特に流動性に優れるとともに、カブリ、転写中抜けのない、印字特性に優れるトナーを提供すること。

【解決手段】本発明のトナーは、着色粒子と外添剤とからなり、外添剤は、体積平均粒径が0.2~5 μmのリン酸カルシウムを含有する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

着色粒子と外添剤とからなるトナーであって、該外添剤が、体積平均粒径が $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ のリン酸カルシウムを含有することを特徴とするトナー。

【請求項 2】

小粒径側から起算したリン酸カルシウムの体積累計が 10% に該当する粒径を D_{v10} とし、同じく 50% に該当する粒径を D_{v50} とした場合、 D_{v50}/D_{v10} が $1 \sim 3$ の範囲であるリン酸カルシウムを用いる、請求項1に記載のトナー。

【請求項 3】

リン酸カルシウムの疎水化度が $5 \sim 80\%$ である、請求項1又は2に記載のトナー。 10

【請求項 4】

外添剤が、体積平均粒径が $5 \sim 18 \text{ nm}$ であるシリカ微粒子を更に含有する、請求項1～3のいずれか1項に記載のトナー。

【請求項 5】

外添剤が、体積平均粒径が $20 \sim 500 \text{ nm}$ であるシリカ微粒子を更に含有する、請求項1～4のいずれか1項に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、電子写真法、静電記録法等によって形成される静電潜像を現像するためのトナーに関する。更に詳細には、トナー特性を改良したトナーに関する。 20

【0002】

電子写真法とは、感光体に形成された静電荷像を、着色粒子と外添剤とからなる静電潜像現像剤用トナーを含有する静電潜像現像剤で現像し、必要に応じて紙等の記録材にトナー画像を転写した後、転写されたトナー画像を定着して複写物を得る方法である。トナーを用いて現像する方法又はトナー画像を定着する方法としては、従来より各種の方法が提案されており、それぞれの画像形成プロセスに適した方法が採用されている。

【0003】

一般に、形成されたトナー像は、必要に応じて紙等の転写材上に転写された後、加熱、加圧、溶剤蒸気等種々の方式により上記転写材上に定着される。当該装置に用いられるトナーとしては、小粒径で粒径分布が狭く、真球状のトナーがプリンターの高速化、カラー化に適するものとして提案されている（例えば、特許第3175902号公報等）。 30

【0004】

小粒径で球状のトナーは、流動性が良好で転写材への転写性に優れるという特性を有しているが、その反面、小粒径で球状のトナーは、感光体とクリーニングブレードとの間をすり抜けやすく、クリーニング不良が生じ易くなるという問題を有する。

このため、感光体に対するクリーニングブレードの接触圧力を大きくする、クリーニングブレードの材質を変更して感光体との摩擦を大きくする等の方法が検討されている。しかし、これらの方法では、クリーニングブレードが摩耗し易くなり、クリーニングブレードが感光体の回転方向に対向して配置された場合には、ブレードが捲れ易い等の問題があった。 40

【0005】

また、小粒径で球状のトナーは、感光体への付着力が大きく現像ブレードや感光体へのフィルミングが発生し易いという問題も有する。従って、トナーの流動性、研磨性を向上させることができ、トナーのクリーニング性を向上させることと共に重要な課題であった。

これらの課題を解決するために、通常、外添剤と呼ばれる添加剤をトナー粒子表面に外添することが行われており、上記外添剤としては、一般的には無機微粒子が使用されている。この外添剤は、上述した課題を解決させるのみでなく、感光体を研磨して、感光体上に発生するフィルミングを抑制するという効果を有する。 50

【0006】

特開平8-227171号公報には、重量平均粒径 $1\sim9\mu\text{m}$ のトナー粒子と、平均粒径 $10\sim90\text{nm}$ の疎水化された無機微粒子と、異なる平均粒径を持つ2種のケイ素化合物微粒子を特定割合で含有する静電荷像現像用トナーが開示されている。また、特開平8-190221号公報には、トナー粒子と、少なくとも炭酸カルシウムを含む、モース硬さ3.5以上、体積平均粒径 $0.1\sim10\mu\text{m}$ の粉碎大理石のごとき研磨剤粒子と、シリカ系外添剤を含有するトナーが開示されている。

【0007】

特開平11-174734号公報には、平均一次粒子径が $10\text{nm}\sim70\text{nm}$ の外部添加剤を含有する静電潜像現像剤用トナーが開示されている。また、特許第267468号公報には、分散安定剤としてリン酸カルシウムを用いた懸濁重合法により生成されたトナーを含有する静電荷像現像剤が開示されている。

10

上記公報に開示されたトナーを用いることにより、ある程度はクリーニング性、流動性及び研磨性が向上し、カブリ、カスレ及びフィルミングをある程度は減少させることができると、本発明者らが検討した結果、さらなるトナーの流動性と転写性の向上が望ましいことが分かった。従って、画像の高解像度化や画像形成の高速化にも対応可能な流動性と転写性に優れるトナーが待望されている。

【0008】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、トナー特性、特に流動性に優れるとともに、カブリがなく、転写による画像の中抜けのない、良好な画像を得ることができるトナーを提供することにある。

20

【0009】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、体積平均粒径が特定の範囲にあるリン酸カルシウムを外添剤としてトナーに含有させることにより、上記目的を達成し得るという知見を得た。

本発明は上記知見に基づいてなされたものであり、着色粒子と外添剤とからなるトナーであって、該外添剤が、体積平均粒径が $0.2\sim5\mu\text{m}$ のリン酸カルシウムを含有する、トナーを提供するものである。

30

上記トナーは、長期間に亘って耐久印刷を行っても、流動性が良好であり、カブリの発生がなく、転写による画像の中抜けのない、良好な画像を形成することができるものである。転写特性に優れたものである。

【0010】

本発明のトナーを構成する外添剤に含有されるリン酸カルシウムは、小粒径側から起算して、その体積累計が10%に該当する粒径をD_v10とし、同じく50%に該当する粒径をD_v50とした場合、D_v50とD_v10の比(D_v50/D_v10)は1~3の範囲であることが好ましい。

本発明のトナーを構成する外添剤に含有されるリン酸カルシウムは、疎水化度が5~80%であることが好ましい。

40

本発明のトナーは、外添剤が、体積平均粒径が5~18nmであるシリカ微粒子を含有することが好ましい。

また、本発明のトナーは、外添剤が、体積平均粒径が20~500nmであるシリカ微粒子を含有することが好ましい。

【0011】**【発明の実施の形態】**

以下、本発明のトナーについて説明する。

本発明のトナーは、着色粒子と外添剤とからなり、該外添剤が、体積平均粒径が $0.2\sim5\mu\text{m}$ のリン酸カルシウムを含有するものである。

【0012】

本発明のトナーを構成する外添剤としてのリン酸カルシウムは、その体積平均粒径が0.

50

2～5 μm であるものが用いられる。リン酸カルシウムの体積平均粒径が 0.2 μm 以上であれば良好な流動性が得られ、一方、5 μm を超えると流動性が低下してカスレが発生したり、画像欠損を引き起こすので、本発明のトナーを構成する外添剤としてのリン酸カルシウムとしては、その体積平均粒径が 0.2～5 μm のものが用いられる。

本発明に用いられるリン酸カルシウムは特に限定されることはないが、例えば化学式 (Ca)₃(PO₄)₂、3(Ca)₃(PO₄)₂·Ca(OH)₂、Ca(H₂PO₄)₂、Ca(H₂PO₄)₂·2H₂O、CaHPO₄、Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂、Ca₄(PO₄)₂O 等で表わされる化合物を使用することができる。

【0013】

本発明のトナーを構成する外添剤に含有されるリン酸カルシウムは、その体積粒径分布において、小粒径側から起算して体積累計が 10% に該当する粒径を D_{v10} とし、同じく 50% に該当する粒径を D_{v50} とした場合、D_{v50} と D_{v10} の比 (D_{v50} / D_{v10}) は、好ましくは 1～3 であり、更に好ましくは 1.0～2.0 である。D_{v50} / D_{v10} が 3 より大きいと、白筋が発生する場合があるので、D_{v10} と D_{v50} との関係は上記条件を満たすことが好ましい。なお、本発明において「D_{v10}」、「D_{v50}」と記す場合には、ここで定義したのと同様の意味を有するものとする。

リン酸カルシウムの粒径及び粒径分布の測定方法としては特に制限はないが、例えばリン酸カルシウムを水に分散させ、そのリン酸カルシウム分散液をレーザー式粒度分布測定器（日機装（株）製：商品名「マイクロトラック F R A」）等を用いて測定することができる。

10

20

30

40

【0014】

本発明のトナーを構成する外添剤に含有されるリン酸カルシウムとしては、疎水化度が 5～80% のリン酸カルシウムを用いることが好ましい。リン酸カルシウムの疎水化度が 5% 未満であると高温高圧下の環境でカブリが生じる場合があり、一方、80% を超えるとクリーニング不良が発生する場合があるので、疎水化度が上記範囲内のリン酸カルシウムを用いることが好ましい。

なお、リン酸カルシウムの疎水化度はメタノール法等により測定することができる。

また、リン酸カルシウムの粒度分布は狭いことが好ましい。

【0015】

疎水化度が上記範囲にあるリン酸カルシウムとしては市販されているものもあるが、未処理のリン酸カルシウムをシランカップリング剤、シリコーンオイル、脂肪酸や脂肪酸金属石鹼等の処理剤により疎水化処理することにより疎水化度を調整してもよい。疎水化処理の方法としては、リン酸カルシウムを高速で攪拌しながら、上記処理剤を滴下または噴霧する方法、上記処理剤を有機溶媒で溶解し、処理剤を含む有機溶媒を攪拌しながらリン酸カルシウムを添加する方法等が挙げられる。前者の場合、処理剤を有機溶媒等で希釈して用いてもよい。

なお、本発明のトナーを構成する外添剤に含有されるリン酸カルシウムとしては、市販のものを用いてもよく、例えば太平化学産業（株）製：第三リン酸カルシウム（別名：ヒドロキシアパタイト、リン酸三カルシウム）等を用いることができる。

【0016】

上記リン酸カルシウムの添加量は特に限定されるものではないが、着色粒子 100 重量部に対して、好ましくは 0.05～5 重量部であり、更に好ましくは 0.1～3 重量部である。着色粒子 100 重量部に対するリン酸カルシウムの添加量が 0.05 重量部未満であるとトナーのクリーニング性が良好にならない場合があり、一方 5 重量部を超えて添加してもトナーの流動性が低下しカスレが発生する場合があるので、リン酸カルシウムの添加量は上記範囲内とすることが好ましい。

【0017】

本発明においては、外添剤はリン酸カルシウムのみからなってもよいが、外添剤として上述したリン酸カルシウムの他に、従来からトナーに使用されている外添剤を含有してもよい。このような外添剤としては、無機微粒子と有機微粒子とが挙げられ、無機微粒子とし

50

ては、例えばシリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム等が挙げられる。上記外添剤の中でも、印刷時のカブリが少なくなるので、シリカを用いることが好ましい。

【0018】

用いられる上記無機微粒子の体積平均粒径については、特に制限はないが、好ましくは5～500nmであり、更に好ましくは5～300nmである。用いられる無機微粒子の体積平均粒径が5nmより小さいと低温低湿時に帶電上昇が起こり印字濃度が低下する場合があり、一方、500nmより大きいと流動性が低下してカスレ易くなる場合があるので、上記無機微粒子を添加する場合、その体積平均粒径が上記範囲内のものを用いることが好ましい。

無機微粒子としてシリカを用いる場合、その体積平均粒径が5～18nmのものを用いることが好ましく、体積平均粒径が5～18nmのシリカ、及び20～50nmのシリカを用いることが更に好ましい。体積平均粒径が5～18nmのシリカと、体積平均粒径が20～500nmのシリカの併用割合は、好ましくは5：95～80：20であり、更に好ましくは10：90～60：40である。

【0019】

無機微粒子の体積平均粒径は、例えば粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、その写真を画像処理装置（（株）ニレコ製：商品名「ルーゼックスⅡD」）を用いて測定することができる。また、上記無機微粒子としては、メタノール法にて測定される疎水化度が30～90%のものを用いることが好ましい。

無機微粒子を添加する場合、その添加量に特に制限はないが、着色粒子100重量部に対して、好ましくは0.1～5重量部であり、更に好ましくは0.5～4重量部である。着色粒子100重量部に対する、無機微粒子の添加量が、0.1重量部より少ないと、トナーの流動性が低下してカスレが発生する場合があり、一方、5重量部より多く添加すると、帶電が高くなりすぎてカブリが発生する場合があるので、無機微粒子を添加する場合、その添加量は上記範囲内とすることが好ましい。

【0020】

有機微粒子としては、粒子同士のプロッキングを抑制するという観点から、ガラス転移温度又は融点が80～250℃の化合物が好ましく、90～200℃の化合物が更に好ましい。

有機微粒子としては、例えばメタクリル酸メチル重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体等が挙げられる。

【0021】

上記有機微粒子の体積平均粒径は特に限定されないが、好ましくは0.1～1μmであり、更に好ましくは0.1～0.8μmである。また、その球形度も特に限定されないが、好ましくは1.0～1.3であり、更に好ましくは1.0～1.2である。上記有機微粒子の体積平均粒径が0.1μmより小さいとトナーのフィルミングの発生を防止できない場合があり、一方、1μmより大きいとトナーの流動性が低下する場合があるので、有機微粒子を用いる場合、体積平均粒径が上記範囲内のものを用いることが好ましい。また、上記有機微粒子の球形度が1.3より大きいとトナーの転写性が低下する場合があるので、有機微粒子を用いる場合、球形度が上記範囲内のものを用いることが好ましい。

なお、本明細書において、球形度とは、粒子の絶対最大長を直徑とした円の面積(S_c)を粒子の実質投影面積(S_r)で割った値(S_c/S_r)のことを意味し、以下のようにして測定することができる。

球形度は、着色粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、その写真を画像処理装置ルーゼックスⅡD（ニレコ社製）により、フレーム面積に対する粒子の面積率を最大2%、トータル処理数を100個の条件で測定し、得られた100個の着色粒子の球形度を平均して求められる。

【0022】

有機微粒子を添加する場合、その添加量に特に制限はないが、着色粒子100重量部に対

して、好ましくは0.05～1重量部であり、更に好ましくは0.1～0.5重量部である。有機微粒子の添加量が、着色粒子100重量部に対して0.05重量部より少ないと、トナーのフィルミングが起こりやすくなる場合があり、一方、1重量部より多いとトナーの流動性が悪くなりカスレ易くなる場合があるので、上記有機微粒子を添加する場合、その添加量は上記範囲内とすることが好ましい。

本発明のトナーは、上述したように着色粒子と外添剤とからなり、着色粒子は、少なくとも結着樹脂、着色剤及び帯電制御剤を含有する粒子であり、その他、必要に応じて離型剤、磁性材料等を含有してもよい。

結着樹脂としては、例えばポリスチレン、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等の従来からトナーに広く用いられている樹脂が挙げられる。

【0023】

着色剤としては、カーボンブラック、チタンブラック、磁性粉、オイルブラック、チタンホワイトや、他のあらゆる顔料及び／又は染料を用いることができる。黒色のカーボンブラックは、一次粒径が20～40nmであるものが好適に用いられる。粒径がこの範囲にあることにより、カーボンブラックをトナー中に均一に分散させることができ、カブリも少なくなるので好ましい。

【0024】

フルカラートナーを得る場合には、通常はイエロー着色剤、マゼンタ着色剤及びシアン着色剤が用いられる。

上記イエロー着色剤としては、例えばアゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が挙げられる。具体的にはC.I. ピグメントイエロー-3、12、13、14、15、17、62、65、73、83、90、93、97、120、138、155、180、181、185、186等が挙げられる。

上記マゼンタ着色剤としては、例えばアゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が挙げられる。具体的にはC.I. ピグメントレッド48、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251、C.I. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。

上記シアン着色剤としては、例えば銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アントラキノン化合物等が挙げられる。具体的にはC.I. ピグメントブルー2、3、6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17、60等が挙げられる。

上記着色剤は、結着樹脂100重量部に対して、通常1～10重量部用いられる。

【0025】

上記帯電制御剤としては、従来からトナーに用いられている帯電制御剤を何ら制限なく用いることができる。このような帯電制御剤としては、例えばボントロンN01（オリエント化学工業（株）製）、ニグロシンベースEX（オリエント化学工業（株）製）、スピロンブラックTRH（保土ヶ谷化学工業（株）製）、T-77（保土ヶ谷化学工業（株）製）、ボントロンS-34（オリエント化学工業（株）製）、ボントロンE-81（オリエント化学工業（株）製）、ボントロンE-84（オリエント化学工業（株）製）、COPY CHARGE NX（クラリアント社製）、COPY CHARGE NEG（クラリアント社製）等の帯電制御剤等が挙げられる。また、特開昭63-60458号公報、特開平3-175456号公報、特開平3-243954号公報、特開平11-15192号公報等の記載に準じた第4級アンモニウム（塩）基含有共重合体や、特開平1-217464号公報、特開平3-15858号公報等の記載に準じたスルホン酸（塩）基含有共重合体を合成して、帯電制御剤（以下、上記公報の記載に準じたスルホン酸（塩）基共重合体を「帯電制御樹脂」という。）として用いることもできる。

【0026】

帯電制御剤の中でも、帯電制御樹脂を用いることが好ましい。このような帯電制御樹脂は、結着樹脂との相溶性が高く、無色であり、高速におけるカラー連続印刷においても帯電性が安定したトナーを得ることができるので、本発明において好ましく用いられる。

10

20

30

40

50

帯電制御樹脂は、そのガラス転移温度が40～80℃のものを用いることが好ましく、45～75℃のものが更に好ましく、45～70℃のものが最も好ましい。帯電制御樹脂のガラス転移温度が40℃より低いとトナーの保存性が良好でなくなる場合があり、一方80℃よりも高いと定着性が低下する場合があるので、帯電制御樹脂のガラス転移温度は上記範囲内のものが好ましい。

帯電制御剤の使用量は、結着樹脂100重量部に対して、好ましくは0.01～20重量部であり、更に好ましくは0.1～10重量部である。

帯電制御剤（帯電制御樹脂を含む）は1種あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0027】

離型剤としては、例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレン等のポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバ等の植物系天然ワックス；パラフィン；マイクロクリスタリン、ペトロラクタム等の石油系ワックスおよびその変性ワックス；フィッシャートロプロシュワックス等の合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミリステート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ジペンタエリスリトールヘキサミリステート等の多官能エステル化合物；等が挙げられる。

離型剤は1種あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0028】

離型剤の中でも、合成ワックス、ポリオレフィンワックス、石油系ワックス、多官能エステル化合物が好ましい。多官能エステル化合物の中でも、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が好ましくは30～200℃、更に好ましくは40～160℃、最も好ましくは50～120℃の範囲にあるペンタエリスリトルエステルや、同吸熱ピーク温度が好ましくは50～80℃の範囲にあるジペンタエリスリトルエステル等の多価エステル化合物が、トナーとしての定着一剥離性バランスの面で特に好ましい。また、上記の中でも、分子量が1000以上で、25℃の温度でスチレン100重量部に対して5重量部以上が溶解し、かつ酸価が10mg/KOH以下のものは、定着温度の低下に顕著な効果を示すので、更に好ましい。なお、上記吸熱ピーク温度は、ASTM D3418-82によって測定された値である。離型剤は、結着樹脂100重量部に対し、好ましくは0.5～50重量部、更に好ましくは1～20重量部用いられる。

【0029】

本発明のトナーを構成する着色粒子には磁性材料を含有させてもよい。このような磁性材料としては、例えばマグネタイト、 γ -酸化鉄、フェライト、鉄過剰型フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケル等の金属あるいはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、錫、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウム等の金属との合金およびその混合物等が挙げられる。

【0030】

本発明のトナーを構成する着色粒子としては、その球形度(S_c/S_r)が1.0～1.3であるものを用いることが好ましく、球形度が1.0～1.2であるものを用いることが更に好ましい。球形度が1.3を超える着色粒子を用いると、トナーの流動性が低下しカスレ易くなる場合があるので、球形度が上記範囲内にある着色粒子を用いることが好ましい。

また、着色粒子の体積平均粒径(d_v)は特に限定されないが、通常は3～12μm程度のものが好ましく、4～10μmのものが更に好ましい。また、体積平均粒径(d_v)と個数平均粒径(d_p)の比(d_v/d_p)は1.0～1.3の範囲のものが好ましく用いられる。

【0031】

本発明のトナーを構成する着色粒子は、粒子の内部（コア層）と外部（シェル層）に異な

10

20

30

40

50

る二つの重合体を組み合わせて得られる構造、所謂コアシェル構造（または、「カプセル構造」ともいう。）の粒子としてもよい。コアシェル構造粒子においては、内部（コア層）の低軟化点物質を、それよりも高い軟化点を有する物質で内包化することにより、トナーの定着温度の低温化と保存時の凝集防止効果とのバランスをとることができるので好ましい。

【0032】

着色粒子がコアシェル構造を有する粒子である場合、コア層の体積平均粒径は、 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましく、 $2 \sim 9 \mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $3 \sim 8 \mu\text{m}$ であることが最も好ましいが、上記範囲に限定されるものではない。また、体積平均粒径（ d_v ）と個数平均粒径（ d_p ）の比（ d_v/d_p ）についても特に限定されるものではないが、 1.7 以下であることが好ましく、 1.5 以下であることが更に好ましく、 1.3 以下であることが最も好ましい。

【0033】

また、コアシェル構造粒子のコア層とシェル層との重量比率についても特に制限はないが、通常は $80/20 \sim 99.9/0.1$ の範囲である。

シェル層の割合が上記割合より小さいとトナーの保存性が悪くなる場合があり、逆に上記割合より大きいとトナーの低温における定着が困難になる場合があるので、コアシェル構造粒子のコア層とシェル層との重量比率を上記範囲内とすることが好ましい。

【0034】

コアシェル構造粒子のシェル層の平均厚みは、好ましくは $0.001 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $0.003 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であり、最も好ましくは $0.005 \sim 0.2 \mu\text{m}$ である。シェル層の厚みが $1.0 \mu\text{m}$ よりも厚くなると定着性が低下し、 $0.001 \mu\text{m}$ より薄いとトナーの保存性が低下する場合があるので、シェル層の平均厚みを上記範囲内とすることが好ましい。なお、コアシェル構造の着色粒子を形成するコア層は、表面が全部シェル層で覆われている必要はなく、コア層の表面の一部がシェル層で覆われていればよい。

【0035】

コアシェル構造粒子のコア層の粒子径およびシェル層の厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合には、その観察写真から無作為に粒子を選択し、その粒子の大きさおよびシェル厚みを直接測定することにより決定することができる。また、電子顕微鏡により観察することが困難な場合には、コア層の粒子径およびトナー製造時にシェルを形成するために用いた単量体の量から算定することができる。

【0036】

本発明のトナーを構成する着色粒子の製造方法については特に制限はなく、従来公知の製造方法によって製造することができる。製造方法としては、例えば（1）結着樹脂成分となる熱可塑性樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、離型剤等を溶融混合して均一に分散させて組成物とした後、該組成物を粉碎、分級することにより着色粒子を製造する方法、（2）

結着樹脂原料である重合性単量体中に着色剤、帯電制御剤、離型剤等を溶解あるいは懸濁させ、重合開始剤を添加した後、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に分散させ、所定の温度まで加熱して懸濁重合を開始し、重合終了後に濾過、洗浄、脱水及び乾燥することにより着色粒子を製造する方法、（3）乳化重合により得られた極性基を含有する結着樹脂の一次粒子を着色剤及び帯電制御剤を添加することにより凝集させ二次粒子とし、更に結着樹脂のガラス転移温度より高い温度で攪拌して会合させた粒子を、濾過、乾燥することにより着色粒子を製造する方法（特開昭63-186253号公報）、（4）親水性基含有樹脂を結着樹脂とし、それに着色剤等を添加して有機溶媒に溶解させた後、該樹脂を中和して転相し、その後乾燥することにより着色粒子を製造する方法等が挙げられる。上記の着色粒子の製造方法の中でも、高解像度の画質や印刷の高速化に対応可能なトナーを得る観点から（2）の懸濁重合法により着色粒子を製造するのが好ましく、この方法によれば、実質的に球状の着色粒子が得られる。

【0037】

10

20

30

40

50

上記の(2)の懸濁重合法により着色粒子を製造する方法について以下に説明する。

結着樹脂原料である重合性単量体としては、例えばモノビニル単量体等が挙げられ、共に用いられるものとして、架橋性単量体、架橋性重合体、マクロモノマー等が挙げられる。これらの重合体単量体が重合されて着色粒子中の結着樹脂成分となる。

上記モノビニル単量体としては、例えばスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体；(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボニル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル酸誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン単量体；等が挙げられる。

上記モノビニル単量体は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。上記モノビニル単量体のうち、芳香族ビニル単量体単独、芳香族ビニル単量体と(メタ)アクリル酸誘導体との併用等が好適に用いられる。

【0038】

上記モノビニル単量体と共に、架橋性単量体及び架橋性重合体を用いると、トナーのホットオフセットが有効に改善されるので、モノビニル単量体と共に架橋性単量体及び架橋性重合体を用いることが好ましい。上記架橋性単量体は、2個以上のビニル基を含有する単量体であり、例えばジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、及びこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N, N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等のビニル基を2個含有する化合物、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルやトリメチロールプロパントリアクリレート等のビニル基を3個以上含有する化合物等が挙げられる。架橋性重合体とは、重合体中に2個以上のビニル基を含有する重合体のことであり、例えば分子内に2個以上の水酸基を含有するポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリエチレングリコール等の重合体と、アクリル酸やメタクリル酸等の不飽和カルボン酸単量体を縮合反応することにより得られるエステルが挙げられる。これらの架橋性単量体及び架橋性重合体はそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。架橋性単量体及び架橋性重合体の使用量は、上記モノビニル単量体100重量部に対し、好ましくは10重量部以下であり、更に好ましくは0.1~2重量部である。

10

20

30

40

【0039】

また、モノビニル単量体と共に、マクロモノマーを用いると、トナーの高温における保存性と低温における定着性とのバランスが良好になるので好ましい。マクロモノマーとは、分子鎖の末端に重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を含有するモノマーを意味する。このようなマクロモノマーとしては、アクリロイル基、メタクリロイル基を有するものが挙げられ、共重合のし易さの観点からメタクリロイル基を含有するマクロモノマーを用いることが好ましい。マクロモノマーとしては、数平均分子量が1,000~30,000程度のオリゴマー又はポリマーが好ましく用いられる。数平均分子量が1,000未満のものを用いると重合体粒子の表面部分が柔らかくなり、トナーの保存性が低下する場合があり、一方、数平均分子量が30,000を超えるものを用いると、マクロモノマーの溶解性が悪くなり、定着性および保存性が低下する場合がある。

【0040】

マクロモノマーとしては、前記モノビニル単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも、高いガラス転移温度を有する重合体を与えるものを用いることが好ましい。本発明のトナーを構成する着色粒子を製造するために用いられるマクロモノマーの具体例としては、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を単独でまたは2種以上を重合して得られる重合体、ポリシロキサン骨格を有するマクロモノマー等が挙げられる。上記の中でも、親水性のもの、特にメタクリル酸エステル又はアクリル酸エステルを単独でまたはこれらを組み

50

合わせて重合することにより得られる重合体が好ましく用いられる。

【0041】

マクロモノマーを用いる場合、その使用量は、モノビニル単量体100重量部に対し、好ましくは0.01～10重量部であり、更に好ましくは0.03～5重量部であり、最も好ましくは0.05～1重量部である。マクロモノマーの使用量が0.01重量部未満であるとトナーの保存性が悪くなる場合があり、一方、マクロモノマーの使用量が10重量部を超えると、定着性が低下する場合があるので、マクロモノマーを用いる場合、その使用量は上記範囲内とすることが好ましい。

【0042】

上記分散安定剤としては、例えば硫酸バリウム、硫酸カリウム等の硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩；リン酸カルシウム等のリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等の水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。上記分散安定剤は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

10

上記分散安定剤の中でも、硫酸塩、炭酸塩、金属酸化物及び金属水酸化物が好ましく用いられ、特に難水溶性の金属水酸化物のコロイドを含有する分散安定剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができると共に、分散安定剤の洗浄後の残存性が少なく、画像を鮮明に再現することができるので好ましい。

20

【0043】

上記難水溶性の金属水酸化物のコロイドは、その個数粒径分布において、小粒径側から起算した個数累計が50%である粒径(D_p50)が0.5μm以下で、上記と同様に小粒径側から起算した個数累計が90%である粒径(D_p90)が1μm以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなると重合の安定性が崩れるとともにトナーの安定性が低下する場合がある。

30

【0044】

上記分散安定剤は、重合性単量体100重量部に対し、0.1～20重量部の割合で用いることが好ましい。重合性単量体100重量部に対する、分散安定剤の割合が0.1重量部未満であると、十分な重合安定性を得ることが困難となり、重合凝集物が生成し易くなる場合があり、一方、20重量部を超えて用いると、重合後のトナー粒径が細かくなり過ぎ、実用的でなくなる場合があるので、分散安定剤の使用量は上記範囲内とすることが好ましい。

40

【0045】

上記重合開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオニアミド、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレオニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ジ-t-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシリルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシピバレート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシフタレート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート等の過酸化物類等が挙げられる。また、上記重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を用いてもよい。

【0046】

上記重合開始剤の中でも、用いられる重合性単量体に可溶な油溶性の重合開始剤を用いることが好ましく、必要に応じて水溶性の重合開始剤を併用することもできる。上記重合開始剤の使用量は、重合性単量体100重量部に対して、好ましくは0.1～20重量部で

50

あり、更に好ましくは0.3～1.5重量部であり、最も好ましくは0.5～1.0重量部である。

上記重合開始剤は、重合性単量体組成物中に予め添加してもよいが、懸濁重合の場合は造粒工程終了後の懸濁液、乳化重合の場合は乳化工程終了後の乳化液に直接添加してもよい。

【0047】

また、重合に際しては、反応系に分子量調整剤を添加することが好ましい。該分子量調整剤としては、例えば τ -ドデシルメルカプタン、 n -ドデシルメルカプタン、 n -オクチルメルカプタン、2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール等のメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；等が挙げられる。上記分子量調整剤は、重合開始前または重合途中に添加することができる。上記分子量調整剤の使用量は、重合性単量体100重量部に対して、好ましくは0.01～1.0重量部であり、更に好ましくは0.1～5重量部である。

【0048】

上述した、好ましい着色粒子である、コアシェル型の着色粒子（以下「コアシェル型トナー」と称することもある）を製造する方法としては特に制限はなく、従来公知の方法によって製造することができ、例えばスプレイドライ法、界面反応法、in situ重合法、相分離法等の方法が挙げられ、粉碎法、重合法、会合法又は転相乳化法により得られた粒子をコア層の粒子とし、該コア層の粒子にシェル層を被覆することによりコアシェル型トナーを得ることができる。本発明においては、in situ重合法や相分離法が製造効率の観点から好ましい。

【0049】

以下、in situ重合法によるコアシェル型トナーの製造方法について説明する。コア層の粒子が分散している水系分散媒体中に、シェルを形成するための重合性単量体（シェル用重合性単量体）と重合開始剤とを添加し、重合することによりコアシェル型トナーを得ることができる。

シェルを形成するための具体的な方法としては、コア層の粒子を得るために行った重合反応の反応系にシェル用重合性単量体を添加して継続的に重合する方法や、別の反応系で得られたコア層の粒子を仕込み、これにシェル用重合性単量体を添加して段階的に重合する方法等が挙げられる。

シェル用重合性単量体は反応系中に一括して添加してもよく、またはプランジャポンプ等のポンプを使用して連続的または断続的に添加してもよい。

【0050】

上記シェル用重合体単量体としては、ガラス転移温度が80℃を超える重合体を形成する単量体、例えばスチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレート等を、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0051】

シェル用重合性単量体を添加する際に、水溶性のラジカル開始剤を添加すると、コアシェル型トナーを得やすくなるので好ましい。シェル用重合性単量体の添加の際に水溶性ラジカル開始剤を添加すると、シェル用重合性単量体が移行したコア粒子の外表面近傍に水溶性ラジカル開始剤が進入し、コア粒子表面に重合体（シェル）を形成しやすくなると考えられる。

【0052】

上記水溶性ラジカル開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；2,2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド、2,2'-アゾビス-(2-メチル-N-(1,1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル)プロピオンアミド)等のアゾ系開始剤等が挙げられる。水溶性ラジカル開始剤の使用量は、シェル用単量体100重量部に対して、好ましくは1～50重量部であり、更に好ましくは2～20重量部である。

【0053】

10

20

30

40

50

懸濁重合の際の温度は、好ましくは40℃以上であり、更に好ましくは50～90℃である。また、反応時間は好ましくは1～20時間であり、更に好ましくは2～10時間である。重合終了後に、常法に従い、濾過、洗浄、脱水及び乾燥の操作を、必要に応じて数回繰り返すことにより着色粒子を得る。

【0054】

本発明のトナーは、上述した着色粒子と外添剤が混在しており、リン酸カルシウム等の外添剤が着色粒子に付着している。また、外添剤の一部は着色粒子に埋設されていてもよい。本発明のトナーは、着色粒子及びリン酸カルシウム、また必要に応じてその他の微粒子をヘンシェルミキサー等の高速攪拌機を用いて混合することにより得られる。

【0055】

10

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、本発明の範囲は、かかる実施例に限定されないことはいうまでもない。なお、以下の実施例において、部および%は、特に断りのない限り重量部又は重量%を表す。

【0056】

本実施例におけるトナーの評価方法について以下に説明する。

〔評価方法〕

(1) 着色粒子の平均粒径及び粒径分布

着色粒子の体積平均粒径(d_v)及び粒径分布、すなわち体積平均粒径と個数平均粒径(d_p)との比(d_v/d_p)は、マルチサイザー(ベックマン・コールター社製)により測定した。マルチサイザーによる体積平均粒径及び粒径分布の測定は、アーチャー径: 100 μm、媒体: イソトンII、濃度: 10%、測定粒子個数: 100,000個の条件により実施した。

【0057】

20

(2) ブローオフ帯電量

100 cm³のボールミルポットにキャリア(パウダーテック社製TEFV-150/250)57.0gとトナー3.0gを投入した。その後、30分間攪拌し、150 rpmで回転させて摩擦帯電させ、ブローオフ帯電量測定装置TB-200(東芝ケミカル社製)を使用して、窒素圧1kg/cmでブローオフし、単位重量当たりの帯電量を測定した。

30

【0058】

(3) トナーの流動性

目開きが、それぞれ150 μm、75 μm及び45 μmの3種の篩を、この順に上から重ね、一番上に配置された篩の上に、試料(トナー)4gを精秤して載せた。次いで、重ねた3種の篩を、粉体測定機(細川ミクロン社製:商品名「Powder Tester」)を用いて、振動強度4の条件で15秒間振動させてから、各篩の上に残留したトナーの質量を測定する。各測定値を以下の算出式に挿入し、流動性の値とする。1試料について3度測定を行い、その平均値を求めた。

算出式:

$$a = (\text{目開き } 150 \mu\text{m} \text{ の篩の上に残留したトナーの質量 (g)}) / 4 \text{ (g)} \times 100 \quad 40$$

$$b = (\text{目開き } 75 \mu\text{m} \text{ の篩の上に残留したトナーの質量 (g)}) / 4 \text{ (g)} \times 100 \times 0.6$$

$$c = (\text{目開き } 45 \mu\text{m} \text{ の篩の上に残留したトナーの質量 (g)}) / 4 \text{ (g)} \times 100 \times 0.2$$

$$\text{流動性 (\%)} = 100 - (a + b + c)$$

【0059】

40

(4) 環境印字特性

現像装置として、市販の非磁性一成分現像方式のプリンター(3010c、沖データ社製)を用い、この現像装置に試料(トナー)を充填し、3種類の環境下で印字を行った。すなわち▲1▼温度35℃、湿度80%の(H/H)環境下、▲2▼温度10℃、湿度20

50

%の(L/L)環境下及び▲3▼温度23℃、湿度50%の(N/N)環境下にて印字を行い、非画像部のカブリを目視にて観察し、下記評価基準に従って評価を行った。

○：画像が優れている。

△：画像がやや悪い。

×：画像が著しく悪い。

【0060】

(5) 転写中抜け

(4)の現像装置に試料(トナー)を充填し、ソリッドパターン印字を行い、転写した画像上に中抜けが有るか否かを目視にて観察し、下記評価基準に従って評価を行った。

○：中抜けの発生が無い。

10

△：中抜けの発生がわずかに観察されるが、実用上問題のない程度である。

×：中抜けが発生し、実用上問題のある程度である。

【0061】

実施例1

ステレン83部、アクリル酸n-ブチル17部、カーボンブラック(商品名「#25B」)、三菱化学(株)製、一次粒径；40nm)6部、帶電制御樹脂としてスチレン/アクリル酸2-エチルヘキシル/2-アクリロイルアミノ-2-メチル-1-プロパンスルホン酸共重合体(商品名「FCA-1001-NS」、藤倉化成(株)製)1部、ジビニルベンゼン0.6部、t-ドデシルメルカプタン1部、及びジペンタエリスリトールヘキサミリステート10部を室温下にてビーズミルにより分散させ、コア用重合性单量体組成物を得た。

20

【0062】

上記とは別途に、イオン交換水250部に塩化マグネシウム10.2部を溶解した塩化マグネシウム水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム6.2部を溶解した水酸化ナトリウム水溶液を攪拌しつつ徐々に添加し、水酸化マグネシウムコロイド分散液を調製した。得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液中のコロイドの粒径分布をSALD粒径分布測定機((株)島津製作所製)を用いて測定したところ、粒径は、D_p50(個数粒径分布の50%累積値)が0.35μmであり、D_p90(個数粒径分布の90%累積値)が0.62μmであった。

30

一方、メチルメタクリレート2部及び水65部を混合し、超音波乳化機により微分散化処理を行い、シェル用重合性单量体の水分散液を得た。シェル用重合性单量体の液滴の粒径は、D_p90(個数粒径分布の90%累積値)が1.6μmであった。

【0063】

上述のようにして得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液(コロイド量：4.0部)に、コア用重合性单量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌を行った。液滴が安定した後、t-ブチルパーオキシエト酸(日本油脂(株)製、商品名「パープル1B」)6部を添加し、次いで15,000rpmで回転するエバラマイルダー(荏原製作所(株)製、商品名「MDN303V」)を総滞留時間3秒で通過させ、通過した分散液を、インナーノズルを経て、元の攪拌槽内に噴出速度0.5m/sで戻して循環させ、单量体組成物の液滴を造粒した。なお、インナーノズルの先端が攪拌槽中の分散液面下50mmに位置するように調整し、循環回数10回で造粒を行った。エバラマイルダーの周囲には冷却用ジャケットが取り付けられており、約15℃の温度の冷却水を流通させた。前記混合液を供給し、コア用单量体組成物の液滴を造粒した。

40

【0064】

造粒されたコア用单量体組成物が分散した水酸化マグネシウムコロイド分散液に、四ホウ酸ナトリウム十水和物を1部添加し、攪拌翼を装着した反応器に入れ、85℃の温度で重合反応を開始し、重合転化率がほぼ100%に達した後、前記シェル用重合性单量体の水分散液に水溶性開始剤(和光純薬工業(株)製、商品名「VA-086」)(2,2'-アゾビス(2-メチル-N(2-ヒドロキシエチル)-プロピオニアミド)0.3部を溶解して、水溶性開始剤を含むシェル用重合性单量体の水分散液とし、この水分散液を反応

50

器に添加した。重合反応を4時間継続した後、反応を停止し、コアシェル型の着色粒子の水分散液を得た。

【0065】

上述のようにして得られた着色粒子の水分散液を攪拌しながら、硫酸を添加してpHを4以下に調整して酸洗浄を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化して水洗浄を行った。次いで、再度、脱水及び水洗浄を数回繰り返して行い、固体分を濾過分離した後、乾燥機にて45℃の温度で2昼夜乾燥を行い、体積平均粒径(d_v)が7.2μm、粒径分布(d_v/d_p)が1.18の着色粒子を得た。上述のようにして得られた着色粒子100部に、疎水化度が13%であり、体積平均粒径が0.5μmであり、及び $D_v 50/D_v 10$ が1.49である $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$ を0.1部と、疎水化度が65%であり、体積平均粒径が7nmのシリカ(日本エロジル(株)製、商品名「RX-300」)を0.5部と、疎水化度が64%であり、体積平均粒径が40nmのシリカ(日本エロジル(株)製、商品名「RX-50」)を2部とを添加し、ヘンシェルミキサーを用いて1,400rpmの回転数で10分間混合し、本発明のトナーを得た。

得られたトナーについて、上述した評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0066】

実施例2及び実施例3

リン酸カルシウムの添加量を、0.2部(実施例2)及び0.3部(実施例3)とした以外は実施例1と同様に操作を行い、本発明のトナーを得た。得られたトナーについて、実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0067】

比較例1

リン酸カルシウムを添加しなかった以外は実施例1と同様に操作を行い、トナーを得た。得られたトナーについて、実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表2に示す。

比較例2

リン酸カルシウムを、疎水化度が0%であり、体積平均粒径が11μmであり、及び小粒径側から起算した体積累計が10%である粒径を $D_v 10$ とし、同じく50%である粒径を $D_v 50$ とした場合、 $D_v 10$ と $D_v 50$ との比($D_v 50/D_v 10$)が3.5であるリン酸カルシウムとし、添加量を0.3部とした以外は実施例1と同様に操作を行い、トナーを得た。得られたトナーについて、実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表2に示す。

10

20

30

【0068】

【表1】

	実施例		
	1	2	3
リン酸カルシウム 0.5 μm	0.1	0.2	0.3
1 μm	—	—	—
1.49 μm	—	—	—
3 μm	—	—	—
11 μm	—	—	—
シリカ 7 nm	0.5	0.5	0.5
シリカ 40nm	2	2	2
トナー特性			
プロ-オフ帶電量(μC/g)	8 2	6 5	5 7
流動性 (%)	8 5	8 8	9 0
画質評価			
N/N カブリ	○	○	○
L/L カブリ	○	○	○
H/H カブリ	○	○	○
転写中抜け	○	○	○

10

【0069】

【表2】

20

	比較例	
	1	2
リン酸カルシウム 0.1 μm	—	—
11 μm	—	0.3
シリカ 7 nm	0.5	0.5
シリカ 40nm	2	2
トナー特性		
プロ-オフ帶電量(μC/g)	9 1	9 0
流動性 (%)	7 0	3 5
画質評価		
N/N カブリ	○	○
L/L カブリ	×	×
H/H カブリ	○	○
転写中抜け	○	△

30

【0070】

表1から明らかなように、本発明のトナーは、流動性に優れ、かぶりが発生せず転写による画像の中抜けのないものであった。これに対し、リン酸カルシウムを含まない比較例1のトナーは、H/H カブリ及び転写中抜けは生じなかったが、N/N カブリ、L/L カブリは発生し、流動性は本発明のトナーよりも劣るものであった。また、体積平均粒径の大きいリン酸カルシウムを含む比較例2のトナーは、流動性が劣るとともに、カブリ及び転写中抜けが発生した。

40

【0071】

【発明の効果】

以上詳述した通り、外添剤として特定粒径のリン酸カルシウムを含有する本発明のトナーは、トナー特性、特に流動性に優れており、また、本発明のトナーを用いて印字を行えば、カブリが発生せず、かつ転写画像の中抜けのない、良好な画像を形成することができる

50

(16)

JP 2004-61918 A 2004.2.26

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

It is a toner which consists of a coloring particle and an external additive, A toner, wherein this external additive contains calcium phosphate whose volume average particle diameter is 0.2–5 micrometers.

[Claim 2]

The toner according to claim 1 using calcium phosphate ranges of whose Dv50/Dv10 are 1–3 when particle diameter to which the volume total of calcium phosphate which measured from the diameter side of a granule sets to Dv10 particle diameter which corresponds to 10%, and similarly corresponds to 50% is set to Dv50.

[Claim 3]

The toner according to claim 1 or 2 whose degree of hydrophobing of calcium phosphate is 5 to 80%.

[Claim 4]

A toner given in any 1 paragraph of claims 1–3 in which an external additive contains further a silica particle whose volume average particle diameter is 5–18 nm.

[Claim 5]

A toner given in any 1 paragraph of claims 1–4 in which an external additive contains further a silica particle whose volume average particle diameter is 20–500 nm.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]****[Field of the Invention]**

This invention relates to the toner for developing the electrostatic latent image formed by xerography, an electrostatic recording method, etc. More particularly, it is related with the toner which improved the toner characteristic.

[0002]

After developing negatives by the electrostatic latent image developer containing the toner for electrostatic latent image developers which serves as a xerography from a coloring particle and an external additive in the electrostatic charge image formed in the photo conductor and transferring a toner image to recording materials, such as paper, if needed, it is the method of the transferred toner image being established and obtaining a copy. As a method established in the method or toner image developed using a toner, various kinds of methods are proposed from before, and the method suitable for each image formation process is adopted.

[0003]

Generally, after the formed toner image is transferred on transfer materials, such as paper, if needed, it is fixed to it on the above-mentioned transfer material by various methods, such as heating, application of pressure, and solvent vapor. As a toner used for the device concerned, it is proposed as that to which particle size distribution is narrow in the diameter of a granule, and a real ball-like toner is suitable for improvement in the speed of a printer, and colorization (for example, the patent No. 3175902 gazette etc.).

[0004]

The toner spherical in the diameter of a granule has the characteristic that mobility is good and excellent in the transfer nature to a transfer material, but on the other hand a spherical toner tends to pass through between a photo conductor and cleaning blades with the diameter of a granule, and it has the problem of becoming easy to produce cleaning defect.

For this reason, the construction material of a cleaning blade which enlarges contact pressure of the cleaning blade to a photo conductor is changed, and methods, such as enlarging friction with a photo conductor, are examined. However, in these methods, a cleaning blade is easily worn out, and when a cleaning blade countered the hand of cut of a photo conductor and had been arranged, there were problems, like a braid gets turned up easily.

[0005]

The problem of the adhesion force to a photo conductor being large, and being easy to generate filming to a developing blade or a photo conductor also has a spherical toner with the diameter of a granule. Therefore, it was [raising the cleaning nature of a toner, and] an important technical

problem to raise the mobility of a toner and polish nature.

In order to solve these technical problems, usually carrying out externally adding of the additive agent called an external additive to a toner particle surface is performed, and inorganic particles are generally used as the above-mentioned external additive. This external additive grinds a photo conductor and not only making the technical problem mentioned above solved but has the effect of controlling filming generated on a photo conductor.

[0006]

The toner for electrostatic charge image development which contains the particle toner of 1–9 micrometers of weight average particle sizes, the inorganic particle with a mean particle diameter of 10–90 nm by which hydrophobing was carried out, and two sorts of silicon compound particles with different mean particle diameter with a specific ratio is indicated by JP,8-227171,A. Particle toner, the abrasive soap particles like with the Mohs' hardness of 3.5 more than and a volume average particle diameter of 0.1–10 micrometers grinding marble which contain calcium carbonate at least, and the toner containing a silica system external additive are indicated by JP,8-190221,A.

[0007]

The toner for electrostatic latent image developers containing the external additive whose first [an average of] particle diameter is 10 nm – 70 nm is indicated by JP,11-174734,A. The developer for electrostatic charge image development containing the toner generated by the suspension polymerization method which used calcium phosphate for the patent No. 267468 gazette as dispersion stabilizer is indicated.

Although, as for a certain grade, cleaning nature, mobility, and polish nature can improve and a certain grade can decrease fogging, a skip, and filming by using the toner indicated by the above-mentioned gazette, This invention persons' examination showed that improvement in the mobility of the further toner and transfer nature was desirable. Therefore, it looks forward to the toner which is excellent in the mobility which can respond also to high-resolution-izing of a picture, or improvement in the speed of image formation, and transfer nature.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

There is the purpose of this invention in providing the toner which does not have fogging and does not have a middle omission of the picture by transfer and which can acquire a good picture while it is excellent in a toner characteristic, especially mobility.

[0009]

[Means for Solving the Problem]

This invention persons acquired knowledge that the above-mentioned purpose could be attained, by making a toner contain by using calcium phosphate in a range with specific volume average particle diameter as an external additive, as a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned purpose should be attained.

This invention is a toner which is made based on the above-mentioned knowledge and consists of a coloring particle and an external additive, and provides a toner with which this external additive contains calcium phosphate whose volume average particle diameter is 0.2–5 micrometers.

Even if the above-mentioned toner continues at a long period of time and performs durable printing, it can form a good picture which is good, does not have generating of fogging and does not have a middle omission of a picture by transfer. [of mobility] It excels in transfer property.

[0010]

Calcium phosphate contained in an external additive which constitutes a toner of this invention, As for a ratio (Dv50/Dv10) of Dv50 to Dv10, when particle diameter which measures from the diameter side of a granule, sets to Dv10 particle diameter to which the volume total corresponds to 10%, and similarly corresponds to 50% is set to Dv50, it is preferred that it is the range of 1–3.

As for calcium phosphate contained in an external additive which constitutes a toner of this invention, it is preferred that the degree of hydrophobing is 5 to 80%.

As for a toner of this invention, it is preferred that an external additive contains a silica particle whose volume average particle diameter is 5-18 nm.

As for a toner of this invention, it is preferred that an external additive contains a silica particle whose volume average particle diameter is 20–500 nm.

[0011]

[Embodiment of the Invention]

Hereafter, the toner of this invention is explained.

It consists of a coloring particle and an external additive, and, as for the toner of this invention, this external additive contains calcium phosphate whose volume average particle diameter is 0.2-5 micrometers.

[0012]

As for calcium phosphate as an external additive which constitutes the toner of this invention, that in which the volume average particle diameter is 0.2–5 micrometers is used. Since mobility will fall, and a skip will occur or an image defect will be caused if the volume average particle diameter of calcium phosphate is 0.2 micrometers or more, and good mobility will be obtained and it will exceed 5 micrometers on the other hand. As calcium phosphate as an external additive which constitutes the toner of this invention, that in which the volume average particle diameter is 0.2–5 micrometers is used.

Although the calcium phosphate in particular used for this invention is not limited, For example, chemical formula $(Ca)_3(PO_4)_2$, $3(Ca)_3(PO_4)_2$ and $Ca(OH)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2$, $Ca(H_2PO_4)$ and $2H_2O$.

The compound expressed with CaHPO_4 , $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$, etc. can be used.

[0013]

The calcium phosphate contained in the external additive which constitutes the toner of this invention, In the volume-particle-diameter distribution, when the particle diameter which sets to Dv10 the particle diameter to which it measures from the diameter side of a granule, and the volume total corresponds to 10%, and similarly corresponds to 50% is set to Dv50, the ratios (Dv50/Dv10) of Dv50 to Dv10 are 1-3 preferably, and are 1.0-2.0 still more preferably. As for the relation between Dv10 and Dv50, since a white muscle may occur if Dv50/Dv10 are larger than three, it is preferred to fulfill the above-mentioned conditions. In describing it as "Dv10" and "Dv50" in this invention, it shall have the meaning same with having given the definition here.

Although there is no restriction in particular as the particle diameter of calcium phosphate, and a measuring method of particle size distribution, for example, water can be made to be able to distribute calcium phosphate, and the calcium phosphate dispersion liquid can be measured using a laser type particle-size-distribution measuring instrument (Nikkiso [Co., Ltd.] make: trade name "micro track FRA") etc.

[0014]

It is preferred to use calcium phosphate whose degree of hydrophobing is 5 to 80% as calcium phosphate contained in the external additive which constitutes the toner of this invention. Since cleaning defect may occur if fogging may arise that the degree of hydrophobing of calcium phosphate is less than 5% in the environment under high temperature high pressure and it exceeds 80% on the other hand, it is preferred that the degree of hydrophobing uses calcium phosphate in a mentioned range.

The degree of hydrophobing of calcium phosphate can be measured with the methanol method etc. The narrow thing of the particle size distribution of calcium phosphate is preferred.

[0015]

Although some which are marketed as calcium phosphate in a mentioned range have the degree of hydrophobing, the degree of hydrophobing may be adjusted by carrying out hydrophobing processing of the unsettled calcium phosphate by processing agents, such as a silane coupling agent, silicone oil, fatty acid, and fatty acid metallic soap. As the method of hydrophobing processing, the method and the above-mentioned processing agent which trickle or spray the above-mentioned processing agent while agitating calcium phosphate at high speed are dissolved with an organic solvent, and the method of adding calcium phosphate, etc. are mentioned, agitating the organic solvent containing a processing agent. In the case of the former, a processing agent may be diluted and used with an organic solvent etc.

in addition -- a commercial thing may be used as calcium phosphate contained in the external additive which constitutes the toner of this invention -- for example, the Taihei Chemical Industrial Co., Ltd. make -- :tribasic calcium phosphate (alias: hydroxyapatite, tricalcium phosphate) etc. can be used.

[0016]

Although the addition in particular of the above-mentioned calcium phosphate is not limited, it is 0.05 to 5 weight section preferably to coloring particle 100 weight section, and is 0.1 to 3 weight section still more preferably. The cleaning nature of a toner may not become it good that the addition of calcium phosphate to coloring particle 100 weight section is less than 0.05 weight sections, As for the addition of calcium phosphate, since the mobility of a toner may fall and a skip may occur on the other hand even if it adds exceeding five weight sections, it is preferred that it shall be in a mentioned range.

[0017]

In this invention, although an external additive may consist only of calcium phosphate, it may contain the external additive currently used for the toner other than the calcium phosphate mentioned above as an external additive from the former. As such an external additive, inorganic particles and organic particulates are mentioned and silica, titanium oxide, an aluminum oxide, a zinc oxide, tin oxide, barium titanate, strontium titanate, etc. are mentioned as inorganic particles, for example. Also in the above-mentioned external additive, since fogging at the time of printing decreases, it is preferred to use silica.

[0018]

Although there is no restriction in particular about the volume average particle diameter of the above-mentioned inorganic particles used, it is 5–500 nm preferably, and is 5–300 nm still more preferably. Since an electrification rise may take place at the time of low-humidity/temperature, printing density may fall, if the volume average particle diameter of the inorganic particles used is smaller than 5 nm, and mobility may fall and skip-comes to be easy on the other hand if larger than 500 nm. When adding the above-mentioned inorganic particles, it is preferred that the volume average particle diameter uses the thing in a mentioned range.

When using silica as inorganic particles, it is preferred to use that in which the volume average particle diameter is 5–18 nm, and it is still more preferred to use the silica whose volume average particle diameter is 5–18 nm, and the silica which is 20–50 nm. The concomitant use rates of the silica whose volume average particle diameter is 5–18 nm, and the silica whose volume average particle diameter is 20–500 nm are 5:95–80:20 preferably, and are 10:90–60:40 still more preferably.

[0019]

The volume average particle diameter of inorganic particles can take the electron microscope photograph of particles, for example, and can measure the photograph using an image-processing analysis device (Nireco Make: trade name "roux ZEKKUSU IID"). It is preferred to use that whose degree of hydrophobing measured with the methanol method is 30 to 90% as the above-mentioned inorganic particles.

When adding inorganic particles, there is no restriction in particular in the addition, but it is 0.1 to 5 weight section preferably to coloring particle 100 weight section, and is 0.5 to 4 weight section still more preferably. If there are few additions of the inorganic particles to coloring particle 100 weight section than 0.1 weight section, As for the addition, since electrification becomes high too much and fogging may occur if the mobility of a toner may fall, a skip may occur and it adds mostly from five weight sections on the other hand, when adding inorganic particles, it is preferred that it shall be in a mentioned range.

[0020]

As organic particulates, from a viewpoint of controlling blocking of particles, the compound glass transition temperature or whose melting point is 80–250 ** is preferred, and a 90–200 ** compound is still more preferred.

As organic particulates, a methyl methacrylate polymer, a styrene methyl methacrylate copolymer, etc. are mentioned, for example.

[0021]

Although the volume average particle diameter in particular of the above-mentioned organic particulates is not limited, it is 0.1–1 micrometer preferably, and is 0.1–0.8 micrometer still more preferably. Although the degree of sphericity in particular is not limited, either, it is 1.0–1.3 preferably and is 1.0–1.2 still more preferably. Since generating of filming of a toner may be unable to be prevented if the volume average particle diameter of the above-mentioned organic particulates is smaller than 0.1 micrometer, and the mobility of a toner may fall on the other hand if larger than 1 micrometer, when using organic particulates, it is preferred that volume average particle diameter uses the thing in a mentioned range. Since the transfer nature of a toner may fall if the degree of sphericity of the above-mentioned organic particulates is larger than 1.3, when using organic particulates, it is preferred that a degree of sphericity uses the thing in a mentioned range.

In this specification, a degree of sphericity means the thing of a value (Sc/Sr) which broke the area (Sc) of the circle of particles which made maximum length the diameter absolutely by the real project area (Sr) of particles, and it can measure as follows.

A degree of sphericity takes the electron microscope photograph of a coloring particle, and the photograph by image-processing analysis device roux ZEKKUSU IID (made by Nireco Corp.). The degree of sphericity of 100 coloring particles obtained by measuring the area rate of the particles to a frame surface product, and measuring the total number of processing on 100 conditions a maximum of 2% is averaged, and it asks.

[0022]

When adding organic particulates, there is no restriction in particular in the addition, but it is 0.05 to 1 weight section preferably to coloring particle 100 weight section, and is 0.1 to 0.5 weight section still more preferably. To coloring particle 100 weight section, if there are few additions of organic particulates than 0.05 weight sections, As for the addition, since filming of a toner happens easily, and the mobility of a toner worsens and may skip- come to be easy on the other hand if more than one weight section, when adding the above-mentioned organic particulates, it is preferred that it shall be in a mentioned range.

The toner of this invention consists of a coloring particle and an external additive, as mentioned above, and coloring particles are particles which contain binding resin, colorant, and a charge controlling agent at least, in addition may contain a release agent, a magnetic material, etc. if needed.

As binding resin, the resin widely used for the toner, for example from the former, such as polystyrene, a styrene butyl acrylate copolymer, polyester resin, and an epoxy resin, is mentioned. [0023]

[0020]
As Col

As colorant, carbon black, titanium black, magnetic powder, oil black, a titanium white, and all other

paints and/or colors can be used. As for black carbon black, that whose primary particle diameter is 20-40 nm is used suitably. When particle diameter is in this range, since carbon black can be uniformly distributed in a toner and fogging also decreases, it is desirable.

[0024]

When obtaining full color toner, a yellow coloring agent, a magenta coloring agent, and cyanogen colorant are usually used.

As the above-mentioned yellow coloring agent, compounds, such as azo pigment and condensed polycyclic pigment, are mentioned, for example. Specifically, the C.I. pigment yellow 3, 12, 13, 14, 15, 17, 62, 65, 73, 83, 90, 93, 97, 120, 138, 155, 180, 181, and 185 and 186 grades are mentioned.

As the above-mentioned magenta coloring agent, compounds, such as azo pigment and condensed polycyclic pigment, are mentioned, for example. Specifically The C.I. pigment red 48, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 144, 146, 149, 163, 170, 184, 185, 187, 202, 206, 207, and 209, 251 and C.I. pigment violet 19 grade are mentioned.

As the above-mentioned cyanogen colorant, a copper-phthalocyanine compound and its derivative, an anthraquinone compound, etc. are mentioned, for example. Specifically, the C.I. pigment blues 2, 3, 6, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 16, and 17 and 60 grades are mentioned.

The above-mentioned colorant is usually ***** for 1 – 10 weight sections to binding resin 100 weight section.

[0025]

As the above-mentioned charge controlling agent, the charge controlling agent used for the toner from the former can be used that there is no restriction in any way. As such a charge controlling agent, for example BONTORON N01 (product made from Orient Chemical industry), The Nigrosine base EX (product made from Orient Chemical industry), SUPIRON black TRH (product made from Hodogaya Chemical industry), T-77 (product made from Hodogaya Chemical industry), BONTORON S-34 (product made from Orient Chemical industry), Charge controlling agents, such as BONTORON E-81 (product made from Orient Chemical industry), BONTORON E-84 (product made from Orient Chemical industry), COPYCHARGE NX (made by Clariant, LTD.), and COPY CHARGE NEG (made by Clariant, LTD.), etc. are mentioned. JP,63-60458,A, JP,3-175456,A, The 4th class ammonium (salt) group content copolymer according to the statement of JP,3-243954,A, JP,11-15192,A, etc., The sulfonic acid (salt) group content copolymer according to the statement of JP,1-217464,A, JP,3-15858,A, etc. can be compounded, and it can also use as a charge controlling agent (the sulfonic acid (salt) group copolymer according to the statement of the above-mentioned gazette is hereafter called "electrification control resin").

[0026]

Also in a charge controlling agent, it is preferred to use electrification control resin. Since the toner where electrostatic property was stabilized also in the color continuous printing which compatibility with binding resin is high, is colorless, and can be set at high speed can be obtained, in this invention, such electrification control resin is used preferably.

As for electrification control resin, it is preferred to use that in which the glass transition temperature is 40–80 **, what is 45–75 ** is still more preferred, and what is 45–70 ** is the most preferred. Since there is a case where the preservability of a toner becomes less good when the glass transition temperature of electrification control resin is lower than 40 **, and fixability may fall on the other hand if higher than 80 **, the glass transition temperature of electrification control resin has a preferred thing in a mentioned range.

The amount of the charge controlling agent used is 0.01 to 20 weight section preferably to binding resin 100 weight section, and is 0.1 to 10 weight section still more preferably.

A charge controlling agent (electrification control resin is included) can be used combining one sort or two sorts or more.

[0027]

As a release agent, for example Low molecular weight polyethylene, low molecular weight polypropylene, Polyolefine waxes, such as low-molecular-weight polybutylene; Candelilla, Vegetable system natural wax; paraffin, such as carnauba, rice, haze wax, and a jojoba; Micro crystalline, petroleum system waxes, such as PETORO lactam, and denaturation wax; -- synthetic wax [, such as the Fischer Tropsch wax,]; -- pentaerythritol tetra Millis Tait. Polyfunctional ester compound [, such as pentaerythritol tetra palmitate and dipentaerythritol hexa Millis Tait,]; etc. are mentioned. A release agent can be used combining one sort or two sorts or more.

[0028]

Also in a release agent, a synthetic wax, a polyolefine wax, a petroleum system wax, and a polyfunctional ester compound are preferred. In the DSC curve measured with a differential scanning calorimeter also in a polyfunctional ester compound, The endothermic peak temperature at the time of temperature up still more preferably 30–200 ** preferably 40–160 **, Multivalent ester compounds, such as dipentaerythritol ester which has preferably pentaerythritol ester which is in the range of 50–120 ** most preferably, and the endothermic peak temperature in the range of 50–80 **, are preferred especially in respect of the fixing-detachability balance as a toner. Also in the above, since five or more weight sections dissolve and a molecular weight shows the effect whose acid value of the thing of 10 or less mg/KOH is remarkable in the fall of fixing temperature to styrene 100 weight section at the temperature of 25 ** or more by 1000, it is still more preferred. The above-mentioned endothermic peak temperature is the value measured by ASTM D3418–82. A release agent is ***** for 1 – 20 weight sections still more preferably 0.5 to 50 weight section preferably to binding resin 100 weight section.

[0029]

The coloring particle which constitutes the toner of this invention may be made to contain a magnetic material. As such a magnetic material, for example Magnetite, gamma-iron oxide, a ferrite, Iron oxide, such as an iron overload type ferrite; Metal or these metal, and aluminum, such as iron, cobalt, and nickel, An alloy, its mixture, etc. with metal, such as cobalt, copper, lead, magnesium, tin, zinc, antimony, beryllium, bismuth, cadmium, calcium, manganese, selenium, titanium, tungsten, and vanadium, are mentioned.

[0030]

It is preferred to use that in which the degree of sphericity (Sc/Sr) is 1.0–1.3 as a coloring particle which constitutes the toner of this invention, and it is still more preferred to use that whose degrees of sphericity are 1.0–1.2. Since the mobility of a toner may fall and skip-comes to be easy if a degree of sphericity uses the coloring particle exceeding 1.3, it is preferred to use the coloring particle which has a degree of sphericity in a mentioned range.

Although the volume average particle diameter (dv) in particular of a coloring particle is not limited, an about 3–12-micrometer thing is usually preferred, and what is 4–10 micrometers is still more preferred. As for the ratio (dv/dp) of volume average particle diameter (dv) to number average particle diameters (dp), the thing of the range of 1.0–1.3 is used preferably.

[0031]

The coloring particle which constitutes the toner of this invention is good also as the so-called particles of the structure acquired combining two polymers which are different in the inside (core layer) and the exterior (shell layer) of particles, and core shell structure (or it is also called "capsule structure"). In core shell structure particles, by intension-izing internal (core layer) low softening point material by the substance which has softening temperature higher than it, since low-temperature-izing of the fixing temperature of a toner and the condensation preventive effect at the time of preservation can be balanced, it is desirable.

[0032]

When coloring particles are particles which have core shell structure, as for the volume average particle diameter of a core layer, it is preferred that it is about 2–10 micrometers, it is still more preferred that it is 2–9 micrometers, and it is most preferred that it is 3–8 micrometers, but it is not limited to a mentioned range. Although not limited in particular for the ratio (dv/dp) of volume average particle diameter (dv) to number average particle diameters (dp), it is preferred that it is 1.7 or less, it is still more preferred that it is 1.5 or less, and it is most preferred that it is 1.3 or less. [0033]

Although there is no restriction in particular also about the wt. ratio of the core layer of core shell structure particles, and a shell layer, it is usually the range of 80 / 20 – 99.9/0.1.

Since the preservability of a toner may worsen if the rate of a shell layer is smaller than the above-mentioned rate, and fixing in the low temperature of a toner may become difficult if conversely larger than the above-mentioned rate, it is preferred to carry out the wt. ratio of the core layer of core shell structure particles and a shell layer in a mentioned range.

[0034]

The average thickness of the shell layer of core shell structure particles is 0.001–1.0 micrometer preferably, is 0.003–0.5 micrometer still more preferably, and is 0.005–0.2 micrometer most preferably. Since fixability will fall if the thickness of a shell layer becomes thicker than 1.0 micrometer, and the preservability of a toner may fall if thinner than 0.001 micrometer, it is preferred to carry out average thickness of a shell layer in a mentioned range. The surface does not all need to be covered by a shell layer and, as for the core layer which forms the coloring particle of core shell structure, a part of surface of the core layer should just be covered by the shell layer.

[0035]

The particle diameter of the core layer of core shell structure particles and the thickness of a shell layer can be determined by choosing particles from the observation photograph at random, and measuring directly the size and shell thickness of the particle, when it can observe with an electron microscope. When it is difficult to observe with an electron microscope, it can calculate from the quantity of the monomer used in order to form shell at the time of the particle diameter of a core layer, and toner production.

[0036]

There is no restriction in particular about the manufacturing method of the coloring particle which constitutes the toner of this invention, and it can manufacture with a publicly known manufacturing method conventionally. As a manufacturing method, in the thermoplastics which serves as (1) binding resin ingredient, for example, After carrying out melting mixing of colorant, a charge controlling agent, the release agent, etc., making it distribute uniformly and considering it as a constituent, A coloring particle by grinding and classifying this constituent in the polymerization nature monomer which is the method and (2) binding resin raw materials to manufacture Colorant, After making a charge controlling agent, a release agent, etc. dissolved or suspended and adding a polymerization initiator, Distribute the drainage system carrier fluid inside of the body containing dispersion stabilizer, heat to a predetermined temperature, and suspension polymerization is started, How to manufacture a coloring particle by filtering, washing, drying and drying after the end of a polymerization, (3) Make the primary particle of binding resin containing the polar group obtained by the emulsion polymerization condense by adding colorant and a charge controlling agent, and consider it as an aggregated particle, The particles made to agitate and meet at a temperature higher than the glass transition temperature of binding resin, How (JP,63-186253,A) to manufacture a coloring particle by filtering and drying, (4) Hydrophilic radical content resin is used as binding resin, after adding colorant etc. to it and making it dissolve in an organic solvent, phase inversion of this resin is neutralized and carried out, and the method of manufacturing a coloring particle, etc. are mentioned by drying after that. It is preferred to manufacture a coloring particle with the suspension

polymerization method of (2) from a viewpoint of obtaining the toner which can respond to the image quality of high resolution or improvement in the speed of printing also in the manufacturing method of the above-mentioned coloring particle, and according to this method, a spherical coloring particle is obtained substantially.

[0037]

How to manufacture a coloring particle with the above-mentioned suspension polymerization method of (2) is explained below.

As a polymerization nature monomer which is a binding resin raw material, a mono- vinyl monomer etc. are mentioned, for example and a cross-linking monomer, a cross-linking polymer, a macro monomer, etc. are mentioned as what is both used. These polymer monomers polymerize and it becomes a binding resin ingredient in a coloring particle.

As the above-mentioned mono-vinyl monomer, for example Styrene, vinyltoluene, aromatic vinyl monomer [, such as alpha-methylstyrene,]; (meta-) -- acrylic acid; (meta-) -- methyl acrylate. (Meta) Ethyl acrylate, acrylic acid (meta) propyl, butyl acrylate (meta), (Meta) 2-ethylhexyl acrylate, acrylic acid (meta) cyclohexyl, (Meta) Acrylic acid derivatives, such as acrylic acid iso BONIRU, acrylic acid (meta) dimethylaminoethyl, and acrylamide (meta) (meta); monoolefin monomer [, such as ethylene, propylene and butylene,]; etc. are mentioned.

The above-mentioned mono-vinyl monomer may be used independently, and may be used combining two or more sorts. Concomitant use with aromatic vinyl monomer independence, an aromatic vinyl monomer, and an acrylic acid derivative (meta), etc. are suitably used among the above-mentioned mono-vinyl monomers.

[0038]

Since the hot offset of a toner will be effectively improved if a cross-linking monomer and a cross-linking polymer are used with the above-mentioned mono-vinyl monomer, it is preferred to use a cross-linking monomer and a cross-linking polymer with a mono-vinyl monomer. The above-mentioned cross-linking monomer is a monomer containing two or more vinyl groups. For example, aromatic divinyl compounds, such as divinylbenzene, divinylnaphthalene, and these derivatives; Ethylene glycol dimethacrylate, Diethylene nature unsaturated carboxylic acid ester, such as diethylene-glycol dimethacrylate; N,N-divinylaniline, The compound containing three or more vinyl groups, such as the compound and pentaerythritol triaryl ether containing two vinyl groups, such as divinyl ether, and trimethylolpropane triacrylate, etc. are mentioned. Polymers which a cross-linking polymer is a polymer which contains two or more vinyl groups in a polymer, for example, contain two or more hydroxyl groups in intramolecular, such as polyethylene, polypropylene, polyester, and a polyethylene glycol, The ester obtained by carrying out the condensation reaction of the unsaturated carboxylic acid monomers, such as acrylic acid and methacrylic acid, is mentioned. These cross-linking monomers and a cross-linking polymer may be used independently, respectively, and may be used combining two or more sorts. The amount of a cross-linking monomer and the cross-linking polymer used is ten or less weight sections preferably to the mono-vinyl monomer 100 above-mentioned weight section, and is 0.1 – the amount part of duplexs still more preferably.

[0039]

If a macro monomer is used with a mono- vinyl monomer, since the balance of the hot preservability of a toner and the fixability in low temperature will become good, it is desirable. A macro monomer means the monomer containing the carbon-carbon unsaturated double bond which can polymerize at the end of a chain. It is preferred to use the macro monomer which what has an acryl group and a methacryloyl group is mentioned, and contains a methacryloyl group from a viewpoint of the ease of carrying out of copolymerization as such a macro monomer. As a macro monomer, oligomer or polymer whose number average molecular weight is 1,000 to about 30,000 is used preferably. If a

number average molecular weight uses less than 1,000 thing, the surface portion of a polymer particle will become soft, the preservability of a toner may fall, if that in which a number average molecular weight exceeds 30,000 is used on the other hand, the solubility of a macro monomer may worsen, and fixability and preservability may fall.

[0040]

It is more preferred than the glass transition temperature of the polymer produced by polymerizing said mono- vinyl monomer as a macro monomer to use what gives the polymer which has a high glass transition temperature.

As an example of the macro monomer used in order to manufacture the coloring particle which constitutes the toner of this invention, It is independent in styrene, a styrene derivative, methacrylic acid ester, acrylic ester, acrylonitrile, a methacrylonitrile, etc., or the polymer produced by polymerizing two or more sorts, the macro monomer which has a polysiloxane skeleton, etc. are mentioned. The polymer obtained by being independent or polymerizing the thing especially methacrylic acid ester, or acrylic ester of hydrophilic nature also in the above combining these is used preferably.

[0041]

When using a macro monomer, the amount used is 0.01 to 10 weight section preferably to mono- vinyl monomer 100 weight section, is 0.03 to 5 weight section still more preferably, and is 0.05 to 1 weight section most preferably. As for the amount used, since fixability may fall if the preservability of a toner may worsen that the amount of the macro monomer used is less than 0.01 weight sections and the amount of the macro monomer used exceeds ten weight sections on the other hand, when using a macro monomer, it is preferred that it shall be in a mentioned range.

[0042]

As the above-mentioned dispersion stabilizer, for example Sulfate; barium carbonate, such as barium sulfate and potassium sulfate, Phosphates, such as carbonate; calcium phosphate, such as calcium carbonate and magnesium carbonate; An aluminum oxide, Metallic oxides, such as titanium oxide; water soluble polymer; anionic surface-active agents, such as metal hydroxide; polyvinyl alcohol, such as aluminium hydroxide, magnesium hydroxide, and a ferric hydroxide, methyl cellulose, and gelatin, a nonionic surface-active agent, an amphotolytic surface active agent, etc. are mentioned. The above-mentioned dispersion stabilizer may be used independently and may be used combining two or more sorts.

Especially the dispersion stabilizer that sulfate, carbonate, a metallic oxide, and metal hydroxide are used preferably, and contains colloid of metal hydroxide of difficulty water solubility also in the above-mentioned dispersion stabilizer, Particle size distribution of a polymer particle can be narrowed, and there is little survivability after washing of dispersion stabilizer, and since a picture is vividly reproducible, it is desirable.

[0043]

In the number particle size distribution, the particle diameter (Dp50) whose number total which measured from the diameter side of a granule is 50% is 0.5 micrometer or less, and, as for colloid of metal hydroxide of the above-mentioned difficulty water solubility, it is preferred that the particle diameter (Dp90) whose number total which measured from the diameter side of a granule like the above is 90% is 1 micrometer or less. If the particle diameter of colloid becomes large, while the stability of a polymerization collapses, the stability of a toner may fall.

[0044]

As for the above-mentioned dispersion stabilizer, it is preferred to use at a rate of 0.1 to 20 weight section to polymerization nature monomer 100 weight section. If the rate of dispersion stabilizer over polymerization nature monomer 100 weight section is less than 0.1 weight sections, As for the amount of the dispersion stabilizer used, since there is a case where the toner particle diameter

after a polymerization becomes fine too much, and becomes less practical when it becomes difficult to acquire sufficient polymerization stability, it becomes easy to generate a polymerization aggregate and it uses on the other hand exceeding 20 weight sections, it is preferred that it shall be in a mentioned range.

[0045]

As the above-mentioned polymerization initiator, for example Persulfate;4,4'-azobis, such as potassium persulfate and ammonium persulfate (4-cyanovaleic acid), 2,2'-azobis (2-methyl-N-(2-hydroxyethyl) propionamide.) 2 and 2'-azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride, Azo compounds, such as 2,2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) and 2,2'-azobisisobutyronitrile; Di-t-butyl peroxide, JIKUMIRU peroxide, lauroyl peroxide, benzoyl peroxide, T-butylperoxy2-ethylhexanoate, t-hexyl peroxy 2-ethylhexanoate, Peroxides, such as t-butylperoxy perpivalate, di-isopropyl peroxy dicarbonate, di-t-butyl peroxyphthalate, 1, 1 and 3, and 3-tetramethyl butylperoxy 2-ethylhexanoate and t-butylperoxy isobuthylate, are mentioned. The redox initiator which combined the above-mentioned polymerization initiator and the reducing agent may be used.

[0046]

Also in the above-mentioned polymerization initiator, it is preferred to use an oil-soluble meltable polymerization initiator for the polymerization nature monomer used, and it can also use a water-soluble polymerization initiator together if needed. The amount of the above-mentioned polymerization initiator used is 0.1 to 20 weight section preferably to polymerization nature monomer 100 weight section, is 0.3 to 15 weight section still more preferably, and is 0.5 to 10 weight section most preferably.

Although the above-mentioned polymerization initiator may be beforehand added in a polymerization nature monomer composition, in the case of suspension polymerization, in the case of the suspension after the end of a granulation stage, and an emulsion polymerization, it may add directly to the emulsified liquid after the end of an emulsification process.

[0047]

It is preferred to add a regulator to the system of reaction when polymerizing. As this regulator, halogenated hydrocarbon [, such as mercaptans; carbon tetrachlorides, such as t-dodecyl mercaptan n-dodecyl mercaptan, n-octyl mercaptan, and a 2,2,4,6,6-pentamethylheptane-4-thiol and carbon tetrabromide,]; etc. are mentioned, for example. The above-mentioned regulator can be added in the middle of a polymerization before a polymerization start. The amount of the above-mentioned regulator used is 0.01 to 10 weight section preferably to polymerization nature monomer 100 weight section, and is 0.1 to 5 weight section still more preferably.

[0048]

There is no restriction in particular as a method of manufacturing the core shell type coloring particle (the following "core shell type toner" may be called) which is a desirable coloring particle mentioned above, By a publicly known method, can manufacture conventionally and For example, the spray-drying method, A core shell type toner can be obtained by mentioning methods, such as an interface reaction method, an in situ polymerization method, and a phase separation method, making into the particles of a core layer the particles obtained by pulverizing method, the polymerizing method, the meeting method, or the phase inversion emulsification method, and covering a shell layer to the particles of this core layer. In this invention, an in situ polymerization method and a phase separation method are preferred from a viewpoint of manufacturing efficiency.

[0049]

Hereafter, the manufacturing method of the core shell type toner by an in situ polymerization method is explained.

The polymerization nature monomer (polymerization nature monomer for shell) and polymerization

initiator for forming shell in the drainage system carrier fluid inside of the body which the particles of a core layer are distributing can be added, and a core shell type toner can be obtained by polymerizing.

As a concrete method for forming shell, The method of adding the polymerization nature monomer for shell to the system of reaction of the polymerization reaction which obtains the particles of a core layer and which went to accumulate, and polymerizing continuously in it, the method of teaching the particles of the core layer obtained by another system of reaction, adding the polymerization nature monomer for shell to this, and polymerizing gradually, etc. are mentioned. It may add collectively in the system of reaction, or the polymerization nature monomer for shell may be added continuously or intermittently using pumps, such as a plunger pump.

[0050]

It is independent, respectively or the monomer which forms a polymer with the glass transition temperature of greater than 80 ** as the above-mentioned polymer monomer for shell, for example, styrene, acrylonitrile, methyl methacrylate, etc. can be used combining two or more sorts.

[0051]

If a water-soluble radical initiator is added when adding the polymerization nature monomer for shell, since it will become easy to obtain a core shell type toner, it is desirable. If a water-soluble radical initiator is added in the case of addition of the polymerization nature monomer for shell, a water-soluble radical initiator will advance near [where the polymerization nature monomer for shell shifted] the outside surface of a core particle, and it will be thought that it becomes easy to form a polymer (shell) in the core particle surface.

[0052]

as the water-soluble above-mentioned radical initiator -- persulfate;2,2'-azobis (2-methyl-N-(2-hydroxyethyl) propionamide.), such as potassium persulfate and ammonium persulfate Azo initiators, such as 2,2'-azobis (2-methyl-N-(1,1-bis(hydroxymethyl)ethyl) propionamide), etc. are mentioned. The amount of the water-soluble radical initiator used is one to 50 weight section preferably to monomer 100 weight section for shell, and is two to 20 weight section still more preferably.

[0053]

the temperature in the case of suspension polymerization is not less than 40 ** preferably -- further -- desirable -- It is 50-90 **. Reaction time is 1 to 20 hours preferably, and is 2 to 10 hours still more preferably. A coloring particle is obtained by repeating operation of filtration, washing, drying, and desiccation several times in accordance with a conventional method after the end of a polymerization if needed.

[0054]

The coloring particle and external additive which the toner of this invention mentioned above are intermingled, and external additives, such as calcium phosphate, have adhered to the coloring particle. Some external additives may be laid under the coloring particle. The toner of this invention is obtained by mixing other particles using high speed stirrers, such as a Henschel mixer, a coloring particle, calcium phosphate, and if needed.

[0055]

[Example]

Hereafter, an example explains this invention still in detail. It cannot be overemphasized that the range of this invention is not limited to this example. In the following examples, especially, a part and % express weight section or weight %, as long as there is no notice.

[0056]

The valuation method of the toner in this example is explained below.

[Valuation method]

• (1) Mean particle diameter and particle size distribution of a coloring particle

The ratio (dv/dp) with the volume average particle diameter (dv) of a coloring particle and particle size distribution, i.e., volume average particle diameter, and number average particle diameters (dp) was measured by the multi-sizer (made by Beckman Coulter). Measurement of the volume average particle diameter by a multi-sizer and particle size distribution was carried out by measurement—particles number:100,000 piece conditions diameter:of aperture100micrometer, the medium:iso ton II, and concentration:10%.

[0057]

(2) Blowing off electrification quantity

57.0 g of careers (Powdertech TEFV-150/250) and the toner 3.0g were supplied to the ball mill pot of 100-cm³. Then, it stirred for 30 minutes, and it was made to rotate at 150 rpm, frictional electrification was carried out, blowing off electrification quantity measuring device TB-200 (made by Toshiba Chemical CORP.) was used, blowing off was carried out by nitrogen pressure 1 kg/cm², and the electrification quantity per unit weight was measured.

[0058]

(3) Mobility of a toner

The opening put three sorts of screens, 150 micrometers, 75 micrometers, and 45 micrometers, on this order from the top, and weighed precisely and carried 4 g of samples (toner) on the screen arranged on the top, respectively. Subsequently, since three sorts of piled-up screens are vibrated for 15 seconds on condition of the oscillating intensity 4 using granular material measuring apparatus (the Hosokawa micron company make: trade name "Powder Tester"), the mass of the toner which remained on each screen is measured. Each measured value is inserted in the following formulas, and it is considered as a fluid value. Measurement was performed 3 times about one sample, and the average value was calculated.

Formula :

$$a = (\text{mass (g) of the toner which remained on the screen of 150 micrometers of openings}) / 4 \text{ (g)} \times 100$$

$$b = (\text{mass (g) of the toner which remained on the screen of 75 micrometers of openings}) / 4 \text{ (g)}$$

$$\times 100 \times 0.6$$

$$c = (\text{mass (g) of the toner which remained on the screen of 45 micrometers of openings}) / 4 \text{ (g)}$$

$$\times 100 \times 0.2$$

$$\text{Fluid (\%)} = 100 - (a+b+c)$$

[0059]

(4) Environmental printing characteristic

Using the printer (3010c, offing data company make) of commercial one ingredient of nonmagnetic development system as a developer, this developer was filled up with the sample (toner) and it printed under three kinds of environment. Namely, 1 The bottom of the environment (H/H) of the temperature of 35 **, and 80% of humidity, 2 The bottom of environment (L/L) of the temperature of 10 **, and 20% of humidity, and 3 It printed under the environment (N/N) of the temperature of 23 **, and 50% of humidity, fogging of the nonimage area was observed visually, and it evaluated in accordance with the following valuation basis.

O : the picture is excellent.

**: A picture is slightly bad.

x: A picture is remarkably bad.

[0060]

(5) Transfer middle omission

The developer of (4) was filled up with the sample (toner), solid-pattern printing was performed, it observed visually whether a middle omission would be on the transferred picture, and it was

evaluated in accordance with the following valuation basis.

O : there is no generating of a middle omission.

**: Although generating of a middle omission is observed slightly, it is a grade which is satisfactory practically.

x: -- a middle omission occurs and a problem crops up to some extent practically.

[0061]

Example 1

83 copies of styrene, 17 copies of acrylic acid n-butyl, and carbon black (a trade name "#25B".) The Mitsubishi Chemical make, primary particle diameter; As 40-nm six copies and electrification control resin, one copy of styrene / 2-ethylhexyl acrylate / 2-acryloylamino 2-methyl-1-propanesulfonate copolymer (a trade name "FCA-1001-NS", the FUJIKURA KASEI CO., LTD. make), 0.6 copy of divinylbenzene, one copy of t-dodecyl mercaptan, and dipentaerythritol hexa Millis Tait 10 copy were distributed by the bead mill under the room temperature, and the polymerization nature monomer composition for cores was obtained.

[0062]

With the above, separately, it added gradually in it, agitating the sodium hydroxide solution which dissolved 6.2 copies of sodium hydroxide in 50 copies of ion exchange water in the magnesium chloride solution which dissolved 10.2 copies of magnesium chlorides in 250 copies of ion exchange water, and magnesium hydroxide colloidal dispersion liquid was prepared in it. When the particle size distribution of colloid in the obtained magnesium hydroxide colloidal dispersion liquid is measured using SALD particle-size-distribution measuring apparatus (Made by Shimadzu), as for particle diameter, Dp50 (50% accumulated of number particle size distribution) is 0.35 micrometer. Dp90 (90% accumulated of number particle size distribution) was 0.62 micrometer.

On the other hand, two copies of methyl methacrylate and 65 copies of water were mixed, the ultrasonic emulsification machine performed micro-disperse-ized processing, and the water dispersion of the polymerization nature monomer for shell was obtained. As for the particle diameter of the drop of the polymerization nature monomer for shell, Dp90 (90% accumulated of number particle size distribution) was 1.6 micrometers.

[0063]

The polymerization nature monomer composition for cores was fed into the magnesium hydroxide colloidal dispersion liquid (the amount of colloid: 4.0 copies) produced by making it above, and it agitated until the drop was stabilized. t[after a drop is stabilized]-butyl par *****-**** butyrate (the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make.) EBARAMAIRUDA (the Ebara Corp. make.) which adds trade name "par butyl 1B" 6 copy, and subsequently rotates at 15,000 rpm Origin [it passes an inner nozzle] returned and circulated the dispersion liquid which were made to pass the trade name "MDN303V" in the total holding time 3 seconds, and were passed by spray-velocity 0.5 m/s in the mixing vessel, and the drop of the monomer composition was corned. It adjusted so that the tip of an inner nozzle might be located in 50 mm under the dispersion-liquid side in a mixing vessel, and the granulation was performed by the ten number of times of circulation. The jacket for cooling is attached to the circumference of EBARAMAIRUDA, and the cooling water of the temperature which is about 15 ** was circulated. Said mixed liquor was supplied and the drop of the monomer composition for cores was corned.

[0064]

In the magnesium hydroxide colloidal dispersion liquid which the monomer composition for cores by which the granulation was carried out distributed. Add one copy of sodium-tetraborate 10 hydrate, and it puts into the reactor equipped with an impeller, After it starts a polymerization reaction at the temperature of 85 ** and polymerization conversion reaches to about 100%, It is a water-soluble

initiator (the Wako Pure Chemical Industries, Ltd. make, trade name "VA-086") (0.3 copy of 2,2'-azobis (2-methyl-N(2-hydroxyethyl)-propionamide)) to the water dispersion of said polymerization nature monomer for shell. [dissolve and] It was considered as the water dispersion of the polymerization nature monomer for shell containing a water-soluble initiator, and this water dispersion was added to the reactor. After continuing a polymerization reaction for 4 hours, the reaction was suspended and the water dispersion of the core shell type coloring particle was obtained.

[0065]

After adding sulfuric acid, adjusting pH to four or less, performing acid cleaning and filtration separating water, agitating the water dispersion of the coloring particle produced by making it above, 500 copies of ion exchange water was newly added and re-slurred, and backwashing by water was performed. Subsequently, after carrying out by having repeated drying and backwashing by water several times again and carrying out filtering separation of the solid content, the dryer performed 2 day-and-night desiccation at the temperature of 45 **, volume average particle diameter (dv) obtained 7.2 micrometers, and particle size distribution (dv/dp) obtained the coloring particle of 1.18. The degree of hydrophobing is 13% at 100 copies of coloring particles produced by making it above, Volume average particle diameter is 0.5 micrometer, and Dv50/Dv10 3Ca₃(PO₄)₂ and Ca(OH)₂ which is 1.49 0.1 copy, Silica (the product made from Japanese Aerosil, a trade name "RX-300") with a degree [65% of] of hydrophobing, and a volume average particle diameter of 7 nm 0.5 copy, Silica with a degree [64% of] of hydrophobing, and a volume average particle diameter of 40 nm (two copies were added, the product made from Japanese Aerosil and the trade names "RX-50" were mixed for 10 minutes at the number of rotations of 1,400 rpm using the Henschel mixer, and the toner of this invention was obtained.)

Evaluation mentioned above was performed about the obtained toner. An evaluation result is shown in Table 1.

[0066]

Example 2 and Example 3

Except having made the addition of calcium phosphate into 0.2 copy (example 2) and 0.3 copy (example 3), it was operated like Example 1 and the toner of this invention was obtained. The obtained toner was evaluated like Example 1. An evaluation result is shown in Table 1.

[0067]

Comparative example 1

Except not having added calcium phosphate, it was operated like Example 1 and the toner was obtained. The obtained toner was evaluated like Example 1. An evaluation result is shown in Table 2.

Comparative example 2

About calcium phosphate, the degree of hydrophobing is 0%, and volume average particle diameter is 11 micrometers, And the volume total which measured from the diameter side of a granule sets to Dv10 the particle diameter which is 10%, When the particle diameter which is similarly 50% was set to Dv50, the ratio (Dv50/Dv10) of Dv10 and Dv50 considered it as calcium phosphate which is 3.5, except having made the addition into 0.3 copy, it was operated like Example 1 and the toner was obtained. The obtained toner was evaluated like Example 1. An evaluation result is shown in Table 2.

[0068]

[Table 1]

	実 施 例		
	1	2	3
リン酸カルシウム 0.5 μ m	0.1	0.2	0.3
1 μ m	—	—	—
1.49 μ m	—	—	—
3 μ m	—	—	—
11 μ m	—	—	—
シリカ 7 nm	0.5	0.5	0.5
シリカ 40nm	2	2	2
トナー特性 プロ-オフ帶電量(μ C/g)	8 2	6 5	5 7
流動性 (%)	8 5	8 8	9 0
画質評価 N/N カブリ	○	○	○
L/L カブリ	○	○	○
H/H カブリ	○	○	○
転写中抜け	○	○	○

[0069]

[Table 2]

	比 較 例	
	1	2
リン酸カルシウム 0.1 μ m	—	—
11 μ m	—	0.3
シリカ 7 nm	0.5	0.5
シリカ 40nm	2	2
トナー特性 プロ-オフ帶電量(μ C/g)	9 1	9 0
流動性 (%)	7 0	3 5
画質評価 N/N カブリ	○	○
L/L カブリ	×	×
H/H カブリ	○	○
転写中抜け	○	△

[0070]

The toner of this invention is excellent in mobility, and a fogging does not occur and it does not have a middle omission of the picture by transfer so that clearly from Table 1. On the other hand, although H/H fogging and a transfer middle omission did not produce the toner of the comparative example 1 which does not contain calcium phosphate, N/N fogging and L/L fogging are generated

and mobility is inferior to the toner of this invention. Fogging and a transfer middle omission generated the toner of the comparative example 2 containing calcium phosphate with large volume average particle diameter while mobility was inferior.

[0071]

[Effect of the Invention]

The toner of this invention which contains calcium phosphate of specific particle diameter as an external additive is excellent in a toner characteristic, especially mobility as explained in full detail above.

If it prints using the toner of this invention, the good picture where fogging does not occur and which does not have a middle omission of a transfer picture can be formed.

[Translation done.]